

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-298332

(43)Date of publication of application : 22.10.1992

(51)Int.Cl.

B32B 5/14

B32B 5/30

B32B 15/01

B32B 18/00

(21)Application number : 03-040223

(71)Applicant : FUJI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 06.03.1991

(72)Inventor : SHIMANUKI MASAKAZU

NISHIWAKI OSAMU

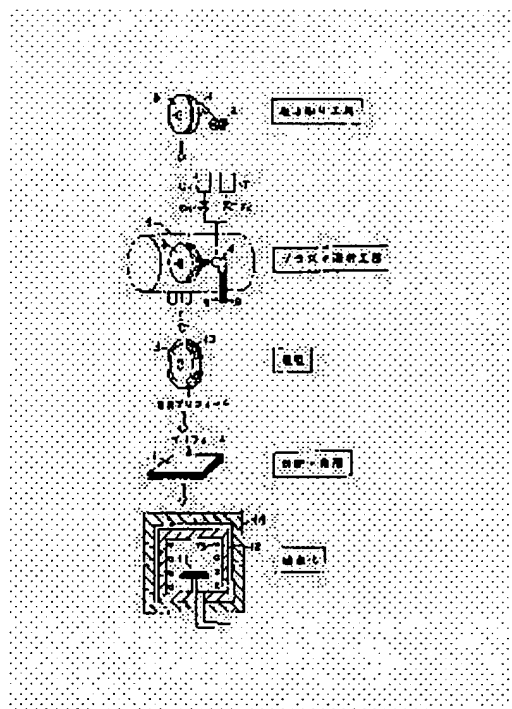
TANIGAWA EIJI

## (54) MANUFACTURE OF FIBER-REINFORCED FUNCTIONALLY GRADIENT MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a fiber-reinforced functionally gradient material wherein its thermal stress relaxing, insulating, and adhering properties are maintained, while its strength can be improved.

**CONSTITUTION:** A mixture of metal powder and ceramics powder wherein the metal powder has larger quantity in comparison with the ceramics powder is thermally sprayed on rows of long fibers having high density by a plasma spray means 4 and a mixture of metal powder and ceramics powder wherein the metal powder has smaller quantity in comparison with the ceramics powder is thermally sprayed on rows of long fibers having low density by the plasma spray means, so that preforms 10, wherein density of long fibers and mixing ratio between metal powder and ceramics powder are varied, are layered in the order of density of long fibers and mixing ratio to form a layered body 11 of preforms, which are pressurized and heated to bond them to one another.



## LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-298332

(43) 公開日 平成4年(1992)10月22日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| B 3 2 B                   | 5/14  | 7016-4F   |     |        |
|                           | 5/30  | 7016-4F   |     |        |
|                           | 15/01 | F 7148-4F |     |        |
|                           | 18/00 | 7148-4F   |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-40223

(22) 出願日 平成3年(1991)3月6日

(71) 出願人 000005348

富士重工業株式会社

東京都新宿区西新宿一丁目7番2号

(72) 発明者 嶋 貫 雅 一

東京都新宿区西新宿一丁目7番2号 富士  
重工業株式会社内

(72) 発明者 西 脇 修

東京都新宿区西新宿一丁目7番2号 富士  
重工業株式会社内

(72) 発明者 谷 川 栄 治

東京都新宿区西新宿一丁目7番2号 富士  
重工業株式会社内

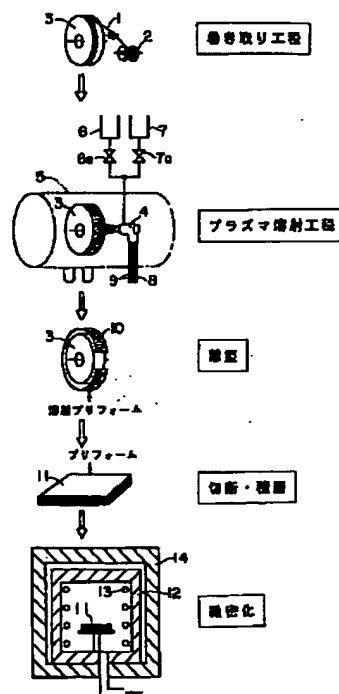
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 繊維強化傾斜機能材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 熱応力緩和性、断熱性、密着性を維持しつつ強度を向上を図るようにした繊維強化傾斜機能材料を成形する。

【構成】 密度の高い長繊維列に金属粉末とセラミックス粉末との混合比を金属粉末を多くした混合粉末をプラズマブレー手段4により溶射し、密度の低い長繊維列に金属粉末とセラミックス粉末との混合比を金属粉末を少なくした混合粉末をプラズマブレー手段により溶射して、長繊維の密度および金属粉末とセラミックスの混合比を変化させたプリフォーム10を長繊維の密度および混合比の順に積層し、プリフォーム積層体11を加圧、加熱して互いに接合することで構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】密度の高い長繊維列に金属粉末とセラミックス粉末との混合比を金属粉末を多くした混合粉末をプラズマスプレー手段により溶射し、密度の低い長繊維列に金属粉末とセラミックス粉末との混合比を金属粉末を少なくした混合粉末を、プラズマスプレー手段により溶射して長繊維の密度および金属粉末とセラミックス粉末の混合比を変化させたプリフォームを長繊維の密度および混合比の順に積層し、このプリフォーム積層体を加圧、加熱して互いに接合することを特徴とする繊維強化傾斜機能材料の製造方法。

【請求項2】プリフォーム積層体の長繊維の密度の低い側の面に金属粉末とセラミックス粉末の混合粉末のみの層を設けたことを特徴とする請求項1に記載の繊維強化傾斜機能材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱応力緩和性、断熱性、耐熱性を維持しつつ強度の向上を図るようにした繊維強化傾斜機能材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シャトル型往還機およびスペースプレーンなどの将来型高速機のホットストラクチャーには、耐熱性、断熱性、熱応力緩和性および強度、剛性に優れた材料が望まれており、この候補材料の一つとしてセラミックスと金属の組成を板厚方向に変化させた傾斜機能材料が挙げられている。この種の傾斜機能材料は、気相合成法、粒子配列法、プラズマ溶射法、薄膜積層法、自己発熱反応法などの製造手段により試作されている。粒子配列法として、少なくとも2種類の粒子粉末を液体または気体によって別々に搬送し、各々のノズルから噴射させ、各々の粉末の噴射量を制御することで任意の混合比をもつ粒子混合粉末積層体を作るとしたものは、特開昭63-227732号公報に記載されている。傾斜機能材料の製造方法として、第1成分であるセラミックスと第2成分である金属あるいは他のセラミックスとの間に低ヤング率成分あるいは破壊強度に十分耐える高強度材料の第3成分を分布させることで、作られる傾斜機能材料が優れた耐熱性、耐食性をもちかつ熱応力破壊にも耐える特性を有するようにしたものは、特開昭62-156938号公報に記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】いずれの技術手段によって作られる傾斜機能材料も、耐熱性、熱応力緩和性に重点を置いたものであり、この傾斜機能材料を構造材として用いるのには、高比強度、高比剛性において限界がある。本発明は上記した点に鑑みてなされたもので、耐熱性、熱応力緩和性、断熱性を維持しつつ強度の向上を図るようにした繊維強化傾斜機能材料の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の繊維強化傾斜機能材料の製造方法は、密度の高い長繊維列に金属粉末とセラミックス粉末との混合比を金属粉末を多くした混合粉末をプラズマスプレー手段により溶射し、密度の低い長繊維列に金属粉末とセラミックスとの混合比を金属粉末を少なくした混合粉末をプラズマスプレー手段により溶射して、長繊維の密度および金属粉末とセラミックス粉末の混合比を変化させたプリフォームを成形し、これらプリフォームを長繊維の密度および混合比の順に積層し、このプリフォーム積層体を加圧、加熱して互いに接合することで構成される。

## 【0005】

【作用】本発明の繊維強化傾斜機能材料の製造方法においては、巻き取り工程において、密度の高い長繊維列と密度の低い長繊維列を形成し、プラズマ溶射工程において、密度の高い長繊維列に金属粉末の混合比を多くした金属粉末とセラミックスの混合粉末を施しプラズマスプレー手段を用いて溶射し、密度の低い長繊維列に金属粉末の混合比を少なくした金属粉末とセラミックスの混合粉末をプラズマスプレー手段を用いて溶射することで溶射プリフォームを成形し、離型工程において、溶射プリフォームをドラムより取り外し混合比を変化させた複数枚のプリフォームを形成し、積層工程において、混合比を変化させた複数枚のプリフォームを長繊維の密度および混合比の順に積層して積層体を形成し、緻密化工程において、加圧処理および加熱処理を施すことで従来の熱応力緩和性、断熱性、耐熱性を維持しつつ強度を向上を図った繊維強化傾斜機能材料を成形する。形成される繊維強化傾斜機能材料は、マトリックス組成傾斜方法としてプラズマ溶射法に用いることで繊維の容易かつ均一な含浸と精度の高い密度を保証する。

## 【0006】

【実施例】以下本発明の一実施例を図面につき説明する。

【0007】図1において符号1は直径140ミクロンの耐熱性S1C（SCS-6）フィラメント（長繊維）を示し、このS1Cフィラメント1はボビン2に巻回されている。このボビン2に巻かれたS1Cフィラメント1は、巻取装置のドラム3に所定の密度（密なものや粗のもの）になるように巻き付けられる。本実施例では、ドラム3に巻き付けられるS1Cフィラメント1の密度は密なものから粗のものまで5つ選定される。S1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3は、金属粉末とセラミックスの混合粉末を噴射するためのスプレーノズル4を備えたプラズマスプレーチャンバー5の内部に配置される。スプレーノズル4には、ホッパー6に収容されたA1；O<sub>2</sub>粉末（平均粒径30ミクロン）とホッパー7に収容されたA1粉末（平均粒径30ミクロン）が混合比調整器6a、7aを介して供給される。また、このスプ

3

レーノズル4は管路8を介してアークガス源（アルゴンガスおよびその他のガス）（A1）とセラミックス（A1：O<sub>3</sub>）の混合粉末の比は、ホッパ6のA1：O<sub>3</sub>粉末（平均粒径30ミクロン）とホッパ7のA1粉末（平均粒径30ミクロン）との混合比を混合比調整器6a、7aを制御することで表1（マトリックスを構成する混合粉末の組成）に示すような5つの混合比のものが選定される。この混合比は、必要に応じて連続して変化するようにするこ

【0008】とも可能である。

【表1】

| 層 | A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /A1 |
|---|------------------------------------|
| 1 | 0                                  |
| 2 | 0.37                               |
| 3 | 0.62                               |
| 4 | 0.82                               |
| 5 | 1                                  |

そして、S1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3にスプレーノズル4から金属粉末（A1）とセラミックス（A1：O<sub>3</sub>）の混合粉末を減圧下で吹付けることにより、溶射プリフォーム10が成形される。

【0009】ドラム3に巻き付けられるS1Cフィラメント1の密度と金属粉末（A1）とセラミックス（A1：O<sub>3</sub>）の混合粉末の比との関係を図2に示す。すなわち、密度の密なS1Cフィラメント1に対しては金属粉末（A1）だけのものが吹付けられ、密度の最も粗なS1Cフィラメント1に対してはセラミックス（A1：O<sub>3</sub>）と金属粉末（A1）の混合粉末の比が0.82のものが吹付けられ、この中間のものについては、S1Cフィラメント1の密度に応じて、セラミックス（A1：O<sub>3</sub>）と金属粉末（A1）の混合粉末の比が0.62、0.37のものが選ばれる。なお、溶射に際しては、中間層の組成選移領域で条件、組織が最適となるよう、溶射電流、補助ガス圧力をそれぞれ700～900A、0～100PSIの間で変えながら行うことが望ましい。S1Cフィラメント1の密度とこのS1Cフィラメント1に付与される金属粉末（A1）とセラミックス（A1：O<sub>3</sub>）の混合粉末の比は、板厚方向の温度分布、各要素の熱膨張率、ヤング率を考慮して熱応力を最小にするように選ばれる。

【0010】ドラム3から切断、離型された長繊維の密度および混合比の異なる4つの溶射プリフォーム10は、長繊維の密度および混合比の順に積層され、その長繊維の密度の低い側に金属粉末とセラミックスの混合粉末層10aを設けることでプリフォーム積層体11を形成する。このプリフォーム積層体11は、内部を断熱層

4

12で覆い内部空間にヒータ13を設けたHIP14の内部に配置され、650℃程度の温度で加圧、加熱され、プリフォーム間の界面およびマトリックス-繊維界面の空隙を充填することにより、成形、緻密化され、繊維強化傾斜機能材料となる。このように成形された繊維強化傾斜機能材料（5層）の厚みは約1ミリであるが、必要に応じて100層で20ミリ程度とすることも可能である。繊維強化傾斜機能材料を高温側にセラミックスを配することで耐熱性と断熱性を確保し、マトリックスの組成を傾斜させることで熱応力緩和機能を図り、繊維強化による高比強度、高比剛性を確保でき、したがって、セラミックス側を高温ガスを金属側を冷却用低温ガス（あるいは液体）を伴う冷却システムの構造体として利用することができる。

【0011】なお、上記実施例では、金属元素として、比強度が高く繊維強化マトリックスとして実績のあるA1を用いたが、Tiであってもよく、また、セラミックスとしてはA1と同時に溶射可能であり、繊維強化マトリックスとして実績のあるA1：O<sub>3</sub>を用いたが、Ti O<sub>3</sub>であってもよいのはもちろんである。

【0012】図3は本発明の他の実施例を示し、この実施例においては、図2に示す繊維強化傾斜機能材料の成形手段が異なっている。すなわち、この実施例では、ボビン2に巻回された直径140ミクロンの耐熱性S1C（SCS-6）フィラメント1を、巻取装置のドラム3に所定の密度になるように巻き付け、ついで、このS1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3を、プラズマスプレーチャンパー5の内部に配置し、スプレーノズル4からA1：O<sub>3</sub>粉末（平均粒径30ミクロン）とA1粉末（平均粒径30ミクロン）の混合粉末を減圧下で吹付け、つぎに、混合粉末を吹付けたS1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3を、プラズマスプレーチャンパー5から取り出し、S1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3の溶射材の上に、新たに繊維をその密度を前回と変えて巻き付け、このドラム3をプラズマスプレーチャンパー5の内部に配置し、スプレーノズル4からA1：O<sub>3</sub>粉末（平均粒径30ミクロン）とA1粉末（平均粒径30ミクロン）の混合比を変えた混合粉末を減圧下で吹付け、以下同様な操作を繰り返すことにより得られた長繊維の密度および混合比の順に積層されたプリフォーム積層体11を、ホットプレス15により、600℃（マトリックスの固液共存温度以下）程度の温度で加圧、加熱し、プリフォーム間の界面およびマトリックス-繊維界面の空隙を充填することで、成形、緻密化し、繊維強化傾斜機能材料を構成する。

【0013】

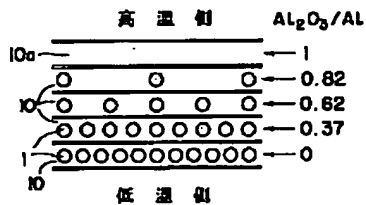
【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、密度の高い長繊維列に金属粉末とセラミックスとの混合比を金属粉末を多くした混合粉末を、密度の低い長繊維列に金属粉末とセラミックスとの混合比を金属粉末を少なく

5

した混合粉末を、プラズマスプレー手段により溶射して長繊維の密度および金属粉末とセラミックスの混合比を変化させた複数枚のプリフォームを成形し、これらプリフォームを長繊維の密度および混合比の順に積層し、加圧、加熱して互いに接合するので、熱応力緩和性、断熱性、耐熱性を維持しつつ強度を高めた繊維強化傾斜機能材料を成形でき、また、この繊維強化傾斜機能材料を高温側にセラミックスの粉末層を配することで耐熱性と断熱性を確保し、マトリックスの組成を傾斜させることで熱応力緩和機能を図り、繊維強化による高比強度、高比剛性

【図面の簡単な説明】

【図2】



6

【図1】本発明による繊維強化傾斜機能材料の製造方法の工程順を示す図。

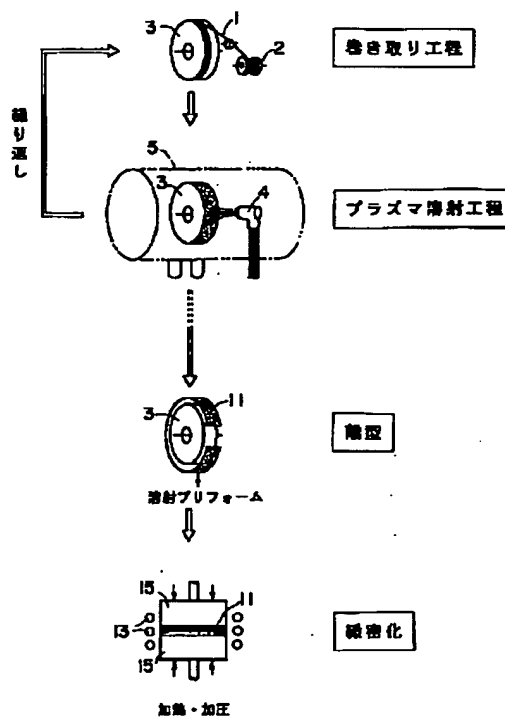
【図2】本発明により作られた繊維強化傾斜機能材料の構成を示す図。

【図3】本発明の他の実施例を示す図。

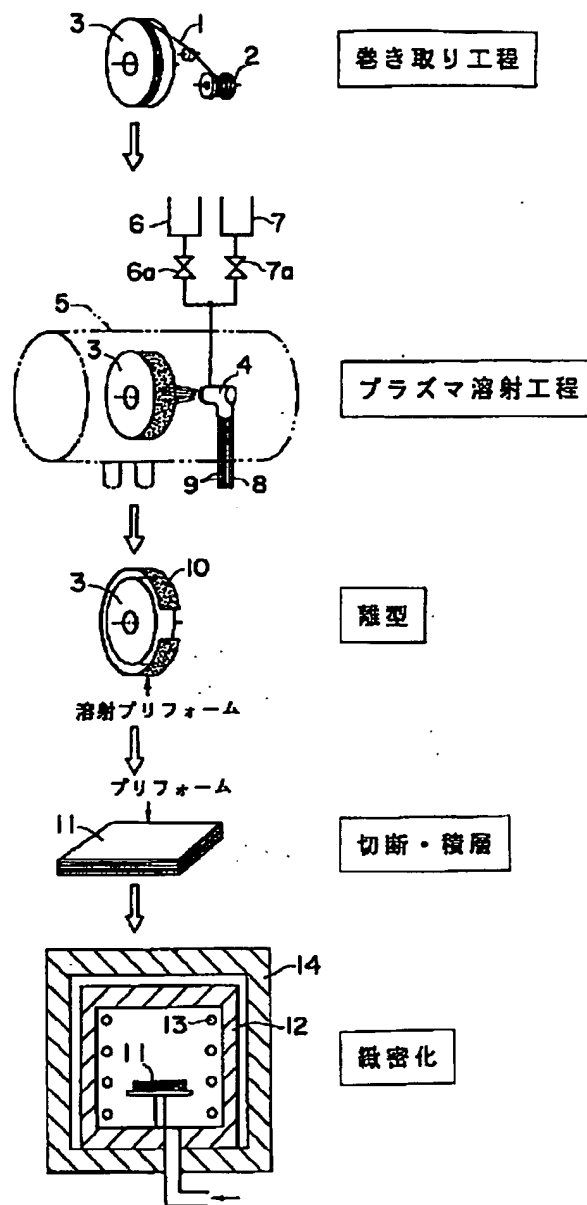
【符号の説明】

- 1 SiCフィラメント
- 3 ドラム
- 5 プラズマスプレーチャンパー
- 10 溶射プリフォーム
- 11 プリフォーム積層体
- 14 HIP

【図3】



【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年5月26日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】とも可能である。

【表1】

| 層 | $Al_2O_3/Al$ |
|---|--------------|
| 1 | 0            |
| 2 | 0.25~0.37    |
| 3 | 0.50~0.62    |
| 4 | 0.75~0.82    |
| 5 | 1            |

そして、S1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3に

スプレーノズル4から金属粉末(A1)とセラミックス(A1:O<sub>3</sub>)の混合粉末を減圧下で吹付けることにより、溶射ブリフォーム10が成形される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】ドラム3に巻き付けられるS1Cフィラメント1の密度と金属粉末(A1)とセラミックス(A1:O<sub>3</sub>)の混合粉末の比との関係を図2に示す。すなわち、密度の密なS1Cフィラメント1に対しては金属粉末(A1)だけのものが吹付けられ、密度の最も粗なS1Cフィラメント1に対してはセラミックス(A1:O<sub>3</sub>)と金属粉末(A1)の混合粉末の比が0.75~0.82のものが吹付けられ、この中間のものについては、S1Cフィラメント1の密度に応じて、セラミックス(A1:O<sub>3</sub>)と金属粉末(A1)の混合粉末の比が0.50~0.62、0.25~0.37のものが選ばれる。なお、溶射に際しては、中間層の組成遷移領域で条件、組織が最適となるよう、溶射電流、補助ガス圧力をそれぞれ700~900A、0~100PSIの間で変えながら行うことが望ましい。S1Cフィラメント1の密度とこのS1Cフィラメント1に付与される金属粉末(A1)とセラミックス(A1:O<sub>3</sub>)の混合粉末の比は、板厚方向の温度分布、各要素の熱膨張率、ヤング率を考慮して熱応力を最小にするように選ばれる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】ドラム3から切断、離型された長繊維の密度および混合比の異なる4つの溶射ブリフォーム10は、長繊維の密度および混合比の順に積層され、その長繊維の密度の低い側に金属粉末とセラミックスの混合粉末層10aを設けることでブリフォーム積層体11を形成する。このブリフォーム積層体11は、内部を断熱層12で覆い内部空間にヒータ13を設けたHIP14の内部に配置され、600~650℃程度の温度で加圧、加熱され、ブリフォーム間の界面およびマトリックス-繊維界面の空隙を充填することにより、成形、緻密化され、繊維強化傾斜機能材料となる。このように成形された繊維強化傾斜機能材料(5層)の厚みは約1ミリであるが、必要に応じて100層で20ミリ程度とすることも可能である。繊維強化傾斜機能材料を高温側にセラミックスを配すことで耐熱性と断熱性を確保し、マトリックスの組成を傾斜させることで熱応力緩和機能を図り、繊維強化による高比強度、高比剛性を確保でき、したがって、セラミックス側を高温ガスを金属側を冷却用低温

ガス(あるいは液体)を伴う冷却システムの構造体として利用することができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】なお、上記実施例では、金属元素として、比強度が高く繊維強化マトリックスとして実績のあるA1を用いたが、Tiであってもよく、また、セラミックスとしてはA1と同時に溶射可能であり、繊維強化マトリックスとして実績のあるA1:O<sub>3</sub>を用いたが、3A1:O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>の基本的な化学式を有するアルミナのケイ酸塩であるムライトであってもよいのはもちろんである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】図3は本発明の他の実施例を示し、この実施例においては、図2に示す繊維強化傾斜機能材料の成形手段が異なっている。すなわち、この実施例では、ボビン2に巻回された直径140ミクロンの耐熱性S1C(SCS-2)フィラメント1を、巻取装置のドラム3に所定の密度になるように巻き付け、ついで、このS1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3を、プラズマスプレーチャンパー5の内部に配置し、スプレーノズル4からムライト粉末(平均粒径10ミクロン)とA1粉末(平均粒径60ミクロン)の混合粉末を減圧下で吹付け、つぎに、混合粉末を吹付けたS1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3を、プラズマスプレーチャンパー5から取り出し、S1Cフィラメント1を巻き付けたドラム3の溶射材の上に、新たに繊維をその密度を前回より低くして巻き付け、このドラム3をプラズマスプレーチャンパー5の内部に配置し、スプレーノズル4からムライト粉末(平均粒径10ミクロン)とA1粉末(平均粒径60ミクロン)の混合比を変えた混合粉末を減圧下で吹付け、以下同様な操作を繰り返すことにより得られた長繊維の密度および混合比の順に積層されたブリフォーム積層体11を、ホットプレス15により、600℃(マトリックスの固液共存温度以下)程度の温度で加圧、加熱し、ブリフォーム間の界面およびマトリックス-繊維界面の空隙を充填することで、成形、緻密化し、繊維強化傾斜機能材料を構成する。図4は、このようにして得られた繊維強化傾斜機能材料の模式図を示し、同図において一面側はムライト100%の層であり、他面側はA1100%層であり、中間層は、層を構成するムライトとA1の重量%割合を示す。図5は繊維強化傾斜機能材料の断面図を示し、この繊維強化傾斜機能材料

は、繊維を含まない材料と比較して、曲げ強度で約4倍の強さを示した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図4

【補正方法】追加

【補正内容】

【図4】本発明により作られた繊維強化傾斜材料の一例を示す模式図。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図5

【補正方法】追加

【補正内容】

【図5】本発明により作られた繊維強化傾斜材料の一例の断面組織を示す図。

【手続補正8】


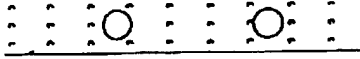
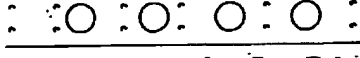
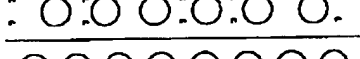
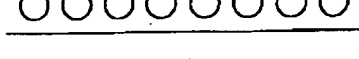
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】追加

【補正内容】

【図4】

|   |                       |
|---|-----------------------|
|  | Mullite 100%          |
|  | Mullite 75%<br>Al 25% |
|  | Mullite 50%<br>Al 50% |
|  | Mullite 25%<br>Al 75% |
|  | Al 100%               |

○:SiC Fiber

【手続補正9】

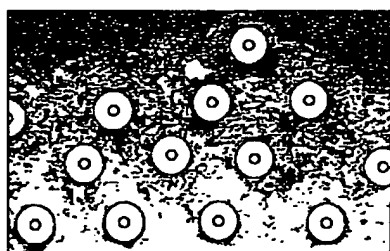
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】追加

【補正内容】

【図5】



200μm